

УДК 543.42 (575.2) (04)

УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЙ ДВУХСТРУЙНЫЙ ПЛАЗМАТРОН И ЕГО ВОЗМОЖНОСТИ В АТОМНО-ЭМИССИОННОМ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ

К. Урманбетов, Р. А. Таштанов, Ж. Ж. Жеенбаев
Институт физики НАН Кыргызской Республики
720071, Бишкек, Чуйский проспект, 265 а
rtashtan@mail.ru

Поступила в редакцию 12 января 2005 г.

Описан усовершенствованный двухструйный плазматрон, отличающийся от прежнего (ДГП-50) близким расположением плазменных головок (9 мм), меньшим током дуги и расходом газа, лучшими (на 1–2,5 порядка) пределами обнаружения элементов при прямом анализе графитовых порошков ($2 \cdot 10^{-8}$ – $3 \cdot 10^{-5}$ мас. %). Относительное стандартное отклонение результатов измерений не превышает $\sim 0,10$.

Карыбай Урманбетов – кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией атомной спектроскопии Института физики Национальной академии наук (ИФ НАН) Кыргызской Республики.

Область научных интересов: атомно-эмиссионный спектральный анализ объектов окружающей среды и физика низкотемпературной плазмы.

Автор 82 печатных работ, 4 авторских свидетельств.

Рустам Абдырасулович Таштанов – научный сотрудник лаборатории атомной спектроскопии ИФ НАН Кыргызской Республики.

Область научных интересов: атомно-эмиссионная спектроскопия и применение плазматронов для анализа природных веществ.

Автор 14 печатных работ.

Жаныбек Жеенбаевич Жеенбаев – президент Национальной академии наук Кыргызской Республики, доктор физико-математических наук, академик Национальной академии наук Кыргызской Республики, заслуженный деятель науки КР.

Область научных интересов: оптика, физика низкотемпературной плазмы и применение ее в различных областях науки и техники.

Автор 260 печатных работ, 9 монографий, 33 авторских свидетельств.

Развитие прикладной атомно-эмиссионной спектроскопии, направленное на повышение чувствительности и точности анализа, зависит в значительной степени от разработки новых, более совершенных источников возбуждения спектров. Разработанный нами в 1970 г. двухструйный плазматрон ДГП-50 [1] достаточно широко применяется в спектроаналитической практике для анализа минерального сырья и проб окружающей среды [2–5]. Основными его достоинствами как источника возбуждения спектров являются высокая температура и надежная стабильность плазменной струи, низкие пределы обнаружения элементов, слабые влияния основы [6].

На базе этого плазматрона в Институте физики Национальной академии наук Кыргызской Республики был создан и выпущен промышленный вариант установки для атомно-эмиссионного спектрального анализа «Нур» [7]. Она состоит из генератора выпрямленного тока и пульта управления, внутри которого установлен двухструйный плазматрон ДГП-50. Конструктивные особенности установки «Нур» позволяют вести непрерывную и бесперебойную ее эксплуатацию в течение многих сотен часов. Применение такой установки позволяет существенно сократить время пробоподготовки и избежать систематических погрешностей, связанных с внесением загрязнения или потерей при разложении проб.

В ДГП-50 кончик трубочки для вдувания порошковой пробы расположен далеко (20–25 мм) от места слияния струй плазмы. Поэтому распыляемый поток порошка образует большой конус расхождения, и часть порошка проходит мимо струи плазмы. В результате доля частиц порошка, попавшая в плазму, не превышает 40–50 %. Расстояние между срезами сопел в этом плазматроне составляет 22 мм, а струи плазмы сливаются на таком же расстоянии от среза сопел. При этом высокотемпературная часть струй плазмы от плазменных электродов до зоны слияния, в которой происходит значительное выделение энергии, остается вне технологической области, так как ввод порошка пробы осуществляется только в зону слияния струй, где температура уже существенно меньше. Вследствие этого снижается интенсивность термического воздействия плазменного потока на вводимую мелкодисперсную порошковую пробу. Поэтому в этих плазматронах требуется применять довольно большие силы тока (70–90 А) и расход плазмообразующего газа (4 л/мин). Но при таких операционных условиях плазменная струя приобретает значительную скорость, что приводит к неполному испарению частиц пробы и малому времени пребывания атомов в аналитической зоне. Это снижает чувствительность и точность атомно-эмиссионных определений. Целью настоящей работы было усовершенствование конструкции двухструйного плазматрона, устраняющей указанные недостатки.

Была усовершенствована конструкция плазматрона, в результате чего уменьшено расстояние между срезами сопел до 9 мм, что позволило уменьшить силу тока и расход газа при работе плазматрона. Малое расстояние между срезами сопел плазматрона дает возможность эффективно вводить анализируемую порошковую пробу в наиболее высокотемпературную область дугового промежутка. Плазменные струи сливаются на расстоянии 9 мм от среза сопла плазматрона. Торцевая трубочка для пробоподачи располагается также на расстоянии 9 мм от места слияния струй. Малое расстояние между струями плазмы и малые углы их слияния в этом случае позволяют получить очень полезные для спектроаналитических целей характеристики источника возбуждения спектров: однородность общего потока плазмы, минимальный конус распыла порошковой пробы, полное ее попадание в горячую зону между сливающимися струями плазмы, повышенный эффект естественного подсоса, который благоприятствует вводу мелкодисперсного материала в эту зону.

Усовершенствованный плазматрон состоит из двух расположенных под углом плазменных головок, сопловые отверстия которых вынесены к краю диафрагм. Плазматрон содержит медный анод, выполненный в виде охлаждаемого водой цилиндра с плоской рабочей поверхностью, медные диафрагмы и уплотнительные прокладки, патрубки ввода защитного и плазмообразующего газа.

Каждый электродный узел имеет изолятор, который фиксирует расстояние между электродом и диафрагмой под электродом, плазменные каналы, цилиндрический катод, выполненный из вольфрама и имеющий расходную часть с резьбой. Вольфрамовый электрод соединяется с охлаждаемым водой катододержателем. Каждая электродная головка имеет вход и выход охлаждаемой воды, электродные камеры, куда подается защитный газ электродов. Защитным газом служит аргон, а плазмообразующим – аргон или азот. Электродные узлы подключаются к регулируемому источнику постоянного тока через водоподводящие штуцера. При работе плазматрона электродные головки устанавливаются таким образом, чтобы оси плазменных каналов находились в одной плоскости и пересекались под определенным углом между плазменными каналами, обеспечивающими безударное соединение плазменных струй.

Для запуска плазматрона в каждую электродную головку при помощи высокочастотного генератора подается искровой разряд, который зажигает вспомогательные дуги между электродами и первыми диафрагмами. Ионизированный газ выдувается из плазменных головок и, встречаясь в зоне слияния, образует электрический канал, соединяющий электроды, по которому зажигается основная электрическая дуга. После этого вспомогательные дуги отключаются. Плазма зажигается легко и работает непрерывно сотни часов.

Высокая температура и малая скорость плазмы в аналитической зоне потока данного плазматрона способствуют интенсивному термическому воздействию на мелкодисперсные порошки. Изменение параметров двухструйного плазматрона и скорости подачи порошковых проб влияет на характер течения струй плазмы [8], эффективность ввода веществ в плазму, а также процессы испарения и возбуждения атомов элементов, что, в конечном счете, приводит к изменению интенсивности спектральных линий вдоль потока плазмы.

Спектроаналитические возможности усовершенствованного плазматрона исследованы при

определении микропримесей в графитовом порошке ОСЧ-8-4. Головной образец сравнения приготовлен введением оксидов и солей определяемых элементов марки «ос. ч» в данный графит. Затем последовательным разбавлением головного образца графитом приготовлен набор образцов сравнения с заданным содержанием определяемых элементов.

Спектры фотографировали спектрографом ДФС-13 (дисперсия 4 Å/мм) при работе плазматрона в указанном оптимально-компромиссном режиме на фотопластинки ПФС-02 с чувствительностью 6 ед. ГОСТа (экспозиция 30 с). На щель спектрографа (ширина щели 20 мкм) проецировали с помощью линзы с фокусным расстоянием 150 мм зону плазмы, находящуюся от среза сопел на расстоянии 6 мм.

В усовершенствованном плазматроне с увеличением силы тока максимумы интенсивности атомных и ионных линий элементов не изменяются, оставаясь постоянными (рис. 1). По-видимому, это связано с высокой температурой и малой скоростью плазменного потока в аналитической зоне, поскольку слияние электродных струй происходит ближе к соплу, т.е. в более высокотемпературной части, и используется малый расход плазмообразующего газа. Последнее сопровождается увеличением времени пребывания частичек пробы в плазменной струе, а атомов и ионов в аналитической зоне, что обуславливает лучшее испарение порошковых частиц и более эффективное возбуждение спектра элементов. Из рис. 1 следует, что в данном плазматроне нет необходимости проводить анализ при больших силах тока.

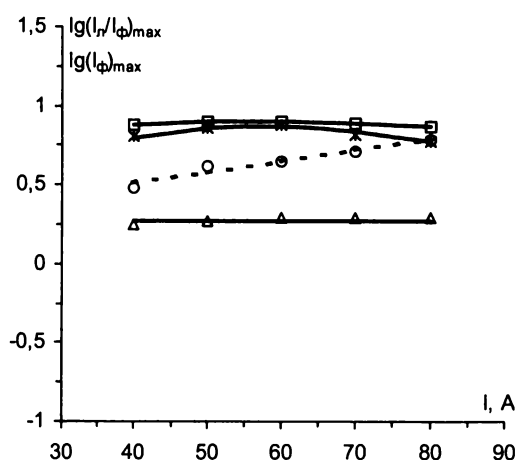


Рис.1. Изменение максимальных соотношений интенсивностей спектральных линий (□ – Cr II 284,3; ж – As I 286,0; Δ – Cr I 302,2 нм) и фона (I_n/I_ϕ)_{max}, а также интенсивности фона I_ϕ (о) от силы тока

С увеличением расхода плазмообразующего газа интенсивность атомных и ионных линий проходит через максимум (рис. 2). Для атомных

линий со средним и низким потенциалом возбуждения максимум интенсивности достигается при расходе плазмообразующего газа 2 л/мин, а для атомных линий с высокой энергией возбуждения и ионных линий – при 3 л/мин. Значительный рост интенсивности фона (рис. 2) с возрастанием расхода плазмообразующего газа обусловлен тем, что струи плазмы прижимаются друг к другу. В результате данная область становится более нагретой, а электродные струи и плазменный поток – более плотными. При больших расходах газа ухудшается введение частиц порошка в наиболее горячие зоны плазмы из-за появления обратных потоков и уменьшается время пребывания частиц порошка в аналитической зоне из-за увеличения скорости плазмы. Установлено, что компромиссно-оптимальным для одновременного определения элементов с атомными и ионными линиями является расход плазмообразующего газа, равный 2,5 л/мин (рис. 2).

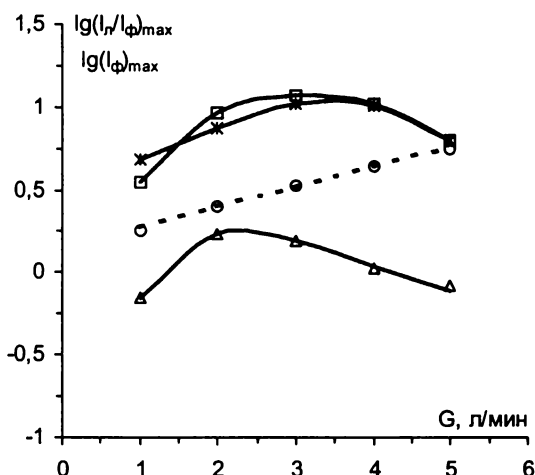


Рис.2. Изменение максимальных соотношений интенсивностей спектральных линий (□ – Cr II 284,3; ж – As I 286,0; Δ – Cr I 302,2 нм) и фона (I_n/I_ϕ)_{max}, а также интенсивности фона I_ϕ (о) от расхода плазмообразующего газа G

Исследования, проведенные при токе 55 А и расходе плазмообразующего газа 2,5 л/мин, показали, что максимальная интенсивность излучения атомных и ионных линий реализуется при расходе транспортирующего газа 0,2 л/мин (внутренний диаметр трубки для вдувания порошковой аэровзвеси составляет 0,8 мм). Эти операционные условия признаны оптимально-компромиссными для многоэлементного анализа. Дальнейший рост расхода транспортирующего газа уменьшает время пребывания частиц порошка в аналитической зоне струи плазмы, что приводит к снижению максимальной интенсивности спектральных линий (рис. 3). В зоне до слияния струй интенсивность спектральных линий снижается сильно. По-видимому, это обусловле-

но сильным охлаждением зоны плазмы до слияния струй с увеличением расхода транспортирующего газа, о чем свидетельствует также существенное уменьшение фона в этой зоне.

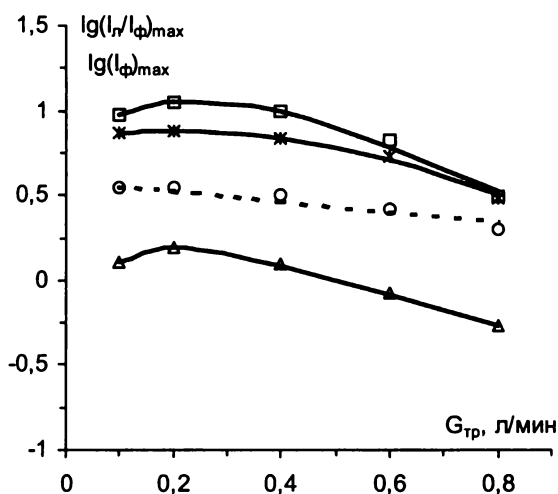


Рис.3. Изменение максимальных соотношений интенсивностей спектральных линий (\square – Cr II 284,3; \star – As I 286,0; Δ – Cr I 302,2 nm) и фона (I_{ϕ}/I_{ϕ}^{\max}), а также интенсивности фона I_{ϕ} (o) от расхода транспортирующего газа $G_{тр}$

Аксиальное распределение интенсивности аналитических линий (рис. 4) определяемых элементов в выбранном режиме работы плазматрона позволяет выбирать оптимальную рабочую зону в потоке плазмы для одновременного определения элементов с различными свойствами без большой потери чувствительности. Надежный выбор небольшого фиксированного участка струи плазмы для проведения анализа возможен благодаря высокой пространственной стабильности струи. В качестве точки отсчета взято место слияния струй плазмы.

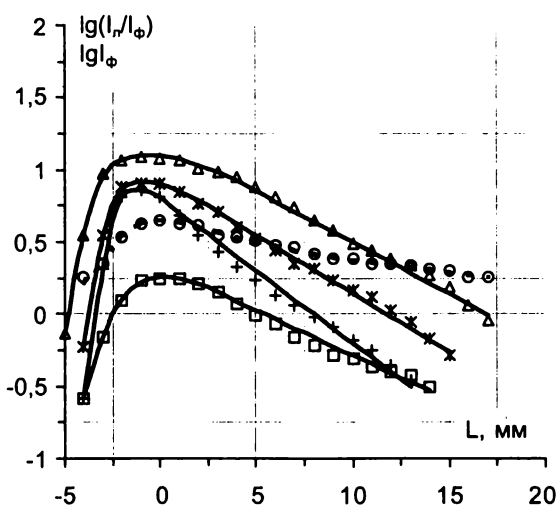


Рис.4. Распределение соотношений интенсивностей спектральных линий (\square – Cr I 302,2; \star – Cr II 284,3; $+$ – As I 286,0; Δ – Pb I 283,3 nm) и фона (I_{ϕ}/I_{ϕ}^{\max}), а также интенсивности фона I_{ϕ} (o) вдоль потока плазмы L при оптимальных параметрах усовершенствованного двухструйного плазматрона

На рис. 4 показана возможность выбора оптимального участка струи плазмы для регистрации спектра на примере спектральных линий мышьяка, свинца, скандия и фосфора, существенно отличающихся по своим характеристикам возбуждения. Видно, что при одновременном определении в графитовом порошке указанных элементов оптимальным для одновременной регистрации спектров, где достигается максимальное соотношение сигнала к фону, является участок плазмы в 2 мм до места слияния струй. Все дальнейшие исследования проведены в этой зоне плазмы. Следует заметить, что, в случае необходимости проведения анализа на один-два элемента, может быть использован участок плазмы с максимальным соотношением интенсивности и фона для них (например, для Cr I и Pb I).

Таблица

Сопоставление пределов обнаружения примесей в графитовом порошке

Элемент	Предел обнаружения, мас. %	
	Прежний плазматрон [3]	Усовершенствованный плазматрон
As	$3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-6}$
La	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Lu	-	$1 \cdot 10^{-7}$
Mn	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Nb	$4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-7}$
Ni	$4 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$
P	-	$3 \cdot 10^{-5}$
Pb	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Sb	$4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$
Sc	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-8}$
Sn	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Sr	-	$7 \cdot 10^{-7}$
V	$1 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-8}$
Y	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-8}$
Zn	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Zr	-	$3 \cdot 10^{-7}$

Градуировочные графики для Sc, V, As и P, полученные с оптимальных участков наблюдения плазмы для указанных выше образцов сравнения с использованием прежнего (рабочий ток 80 А; расход плазмообразующего газа 3,5 л/мин, транспортирующего - 0,6 л/мин) и усовершенствованного плазматронов, приведены на рис. 5. Из рисунка виден значительный сдвиг калибровочных прямых усовершенствованного плазматрона в сторону меньших концентраций, что позволяет получить более низкие пределы обнаружения элементов. Для расчетов пределов обнару-

ружения использовали способ «контрольного» опыта, основанный на статической обработке результатов анализа пробы (критерий $3s$), не содержащей определяемого элемента [9]. Контрольную пробу (графитовый порошок ОСЧ-8-4) фотографировали 20 раз вместе с образцом сравнения, приготовленным на графитовой основе. Полу-

ченные пределы обнаружения примесей для прежней конструкции плазматрона [5] (90 А, 4 л/мин) и для новой конструкции сопоставлены в таблице. Из таблицы видно, что предел обнаружения усовершенствованного плазматрона улучшился на 1–2,5 порядка, по сравнению с прежним.

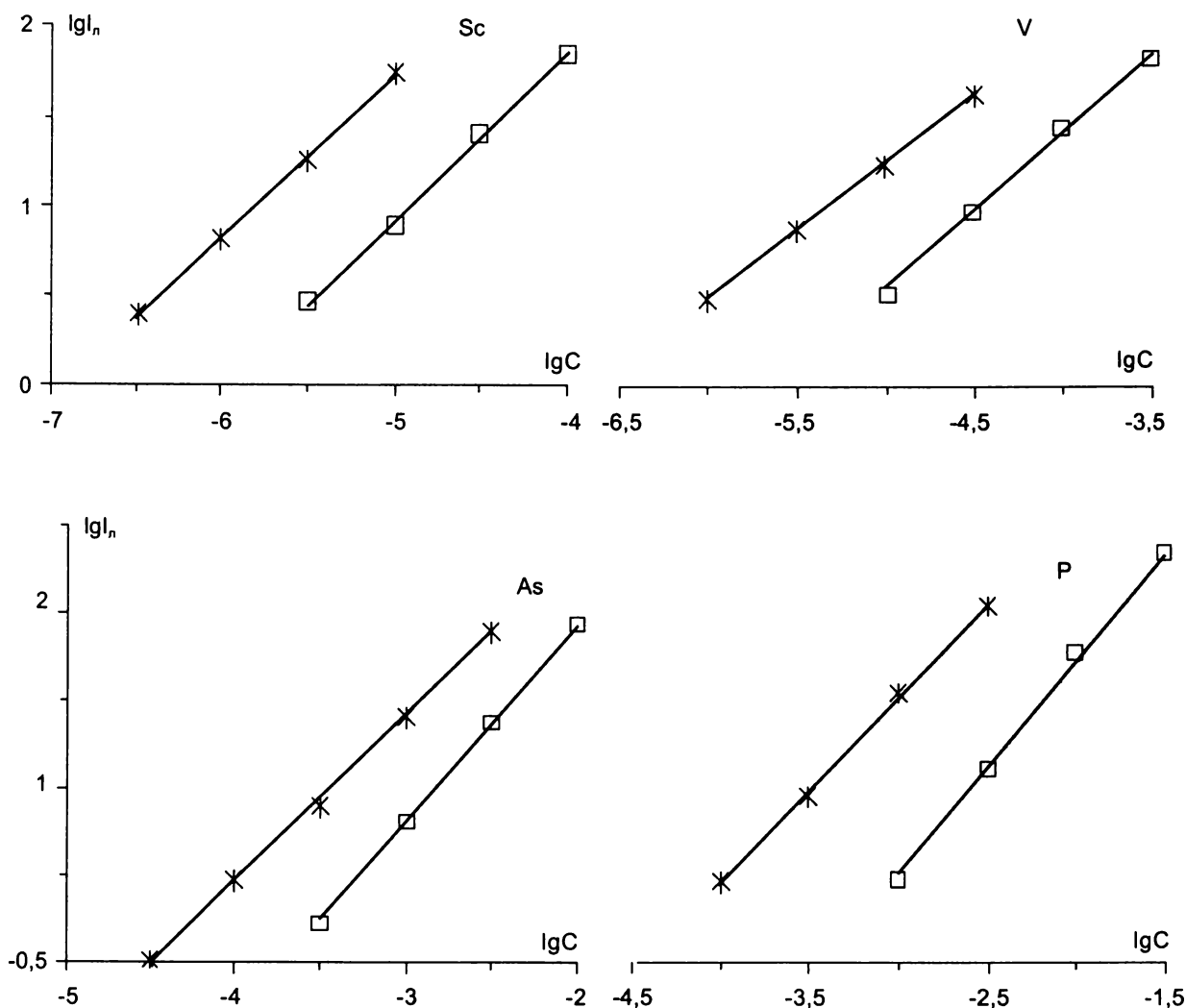


Рис.5. Градуировочные графики для спектральных линий Sc II 335,3, V II 310,2, As I 286,0 и P I 253,5 нм в графитовой основе в двух моделях двухструйного плазматрона: - прежняя и ж- новая конструкции

Таким образом, применение усовершенствованной конструкции двухструйного плазматрона в сочетании с введением порошка пробы в место слияния струй с близкого расстояния позволяет существенно снизить предел обнаружения атомно-эмиссионного спектрального анализа порошковых проб на большой круг эле-

ментов, уменьшить потребляемый ток и расход плазмообразующего газа. Эти достоинства, а также высокая воспроизводимость результатов анализа показывают перспективность применения подобной конструкции двухструйного плазматрона в атомно-эмиссионном спектральном анализе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Энгельшт В.С. Двухструйный плазматрон для спектрального анализа / В.С.Энгельшт, К.Урманбетов, Ж.Ж.Жеенбаев // Заводская лаборатория. 1976. Т. 42, №2. С. 174–176.
2. Урманбетов К. Прямое спектральное определение тяжелых токсичных металлов в почвах / К.Урманбетов, Ж.Ж.Жеенбаев, Р.А.Таштанов, // Аналитика и контроль. 2000. Т. 4, №4. С. 380–385.

3. Черевко А.С. Многоэлементный атомно-эмиссионный анализ почв с дуговым аргоновым двухструйным плазматроном / А.С.Черевко, Г.Е.Полякова // Агрохимия. 2000. № 6. С. 73–77.
4. Урманбетов К. Спектральный анализ прибрежных вод Иссык-Куля на токсичные тяжелые металлы / К.Урманбетов, Ж.Ж.Жеенбаев, Г.Ж.Доржуева, Р.А.Таштанов // Аналитика и контроль. 2001. Т. 5, №1. С. 90–92.
5. Заксас Н.П. Атомно-эмиссионное определение микроэлементов в порошковых пробах разной природы с возбуждением спектров в двухструйном дуговом плазматроне / Н.П.Заксас, И.Р.Шелпакова, В.Г.Герасимов // Журнал аналитической химии. 2004. Т. 59, №3. С. 254–260.
6. Черевко А.С. Атомно-эмиссионный спектральный анализ порошков с использованием дугового двухструйного плазматрона / А.С.Черевко, И.Г.Юделевич, В.П.Попова, А.П.Тагильцев // Журнал аналитической химии. 1988. Т. 43, №3. С. 426–434.
7. Установка для спектрального анализа «Нур». Фрунзе: Илим, 1989. 2 с.
8. Асаналиев М.К. Структура потока плазмы двухструйного плазматрона / М.К.Асаналиев, Ж.Ж.Жеенбаев, М.А.Самсонов, В.С.Энгельшт // Препринт. Фрунзе: Илим, 1980. 27 с.
9. Кузнецова А.И. Оценка чувствительности спектрального анализа / А.И.Кузнецова, Я.Д.Райхбаум // Заводская лаборатория. 1967. Т.33, №3. С.254–260.

* * * * *

IMPROVED TWO-JET PLASMATRON AND ITS CAPABILITIES IN SPECTRAL ANALYSIS

K.Urmanbetov, R.Tashtanov, J.Jeyenbaev

In this article there described the improved two-jet plasmatron differing from the previous one by close disposition of plasma heads (9 mm); their merging occurs at the same distance as that is between the heads. Detection limits of 17 elements during the direct analysis of graphite powders is $2 \cdot 10^{-8}$ - $3 \cdot 10^{-5}$ wt %, which is in comparison with the previous plasmatron by 1-2.5 times lower, the standard relative divergence of Sr does not exceed ~0.10.
